Designated States (National): AU CA CN CZ FI HU JP KP KR NO RU US Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

AU 9526672 A Based on EP 719241 A1 G Based on WO 9601792 WO 9601792

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC

NL PT SE

ES 2088857 T1 Based on

EP 719241

JP 9500355 W 16 Based on

WO 9601792

US 5676722 A 6

Abstract (Basic): WO 9601792 A

To produce flat or curved glass panes, with a high bending tensile strength, they are prestressed thermally or chemically at least twice in successive stages, with a heat treatment between each prestressing stage.

USE - The glass panes are for safety glass for fire protection in single panes or as compound glass pane structures. The process is for borosilicate and sodium bicarbonate lime glass.

ADVANTAGE - The glass has an increased bending tensile strength with high resistance to temp. changes. The process also reduces the risk of spontaneous breakage.

Dwg.0/1

Abstract (Equivalent): US 5676722 A

A method for the production of a plane or arcuate glass plate with high flexural bending strength with the glass plate first being thermally or chemically tempered and followed by a heat treatment at a temperature level below the transformation temperature of the glass being carried out, comprising the steps of: (a) first thermally or chemically tempering the glass plate; (b) thereafter applying a heat treatment including a heating phase, a holding phase, and a cooling phase to the glass plate to form a heat treated glass plate; and (c) after step (b), thermally or chemically tempering the heat treated glass plate.

Dwg.0/1

Derwent Class: L01

International Patent Class (Main): C03B-000/00; C03B-027/012; C03C-015/00 International Patent Class (Additional): C03B-027/00; C03B-031/00; C03B-032/00; C03C-021/00

0000 002,00, 0000 02,000

1/7/4

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI (c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010175029

WPI Acc No: 95-076282/199511

Prestressed glass body for fire protection - has high loading capacity against thermally and mechanically induced stress

Patent Assignee: SCHOTT GLASWERKE (ZEIS); ZEISS STIFTUNG CARL (ZEIS);

SCHOTT GLAS (ZEIS)

Inventor: BRIX P; KIEFER W; LEROUX R

Number of Countries: 011 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week

EP 638526 A1 19950215 EP 94109227 A 19940615 C03C-003/093 199511 B

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖ. FENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C03B 27/012 // C03C 21/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/01792

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

25. Januar 1996 (25.01.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/CH95/00140

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Juni 1995 (23.06.95)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KP, KR, NO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK,

ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

2184/94-4

8. Juli 1994 (08.07.94)

CH

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser VETROTECH AG [CH/CH]; Forchwaldstrasse US): CH-6318 Walchwil (CH).

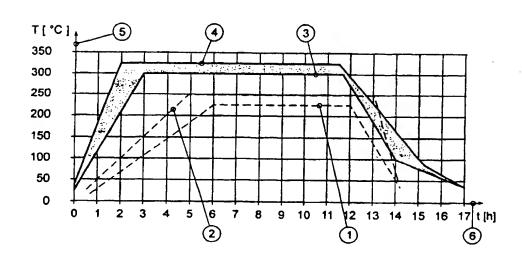
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEIDEL, Horst [CH/CH]; Forchwaldstrasse 24, CH-6318 Walchwil (CH). SCHMALT. Christoph [CH/CH]; Leestrasse 36, CH-8132 Egg (CH).

(74) Anwalt: BRUDERER, Werner, Oberhittnauerstrasse 12, CH-8330 Pfäffikon (CH).

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLAT OR CURVED GLASS PLATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON EBENEN ODER GEWÖLBTEN GLASPLATTEN



(57) Abstract

Glass plates are thermally or chemically prestressed to increase their bending tensile strength. In order to reduce the likelihood of the spontaneous shattering of the glass plates, the prestressed plates are then subjected to a heat treatment. In the process of the invention the glass plates are prestressed at least a second time and again heat-treated. Here, at least the second heat treatment is performed at higher temperatures than formerly. The treated glass plates exhibit increased bending tensile strength and a reduced tendency to spontaneous breakage.

(57) Zusammenfassung

Glasplatten werden zur Erhöhung der Biegezugfestigkeit thermisch oder chemisch vorgespannt. Um die Möglichkeit von Spontanbrüchen der Glasplatten zu vermindern, werden die vorgespannten Platten anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen. Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren werden die Glasplatten mindestens ein zweites Mal vorgespannt und noch einmal wärmebehandelt. Mindestens die zweite Wärmebehandlung erfolgt dabei bei höheren Temperaturen als bisher üblich. Die behandelten Glasplatten weisen eine erhöhte Biegezugfestigkeit und eine reduzierte Neigung zu Spontanbrüchen auf.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU		NZ	Neusceland
BJ	Benin	IE	Ungam Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	
					Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumānien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden .
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI .	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Słowakei .
CM	Kamerun .	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	· LV	Lettland	ΤJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dånemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ.	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

1

Verfahren zum Herstellen von ebenen oder gewölbten Glasplatten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von ebenen oder gewölbten Glasplatten mit hoher Biegezugfestigkeit, wobei die Glasplatten zuerst thermisch oder chemisch vorgespannt werden, und anschliessend eine Wärmebehandlung auf einem Temperatur-Niveau unter der Transformationstemperatur des Glases durchgeführt wird, und die Anwendung des Verfahrens für die Herstellung von Sicherheits- und Brandschutz-Sicherheits-Verglasungen.

10 Glasplatten dieser Art finden Verwendung als Fassadenverkleidungen, als vorgespannte Glasscheiben in Fenstern oder Türen, aber auch als Teile von lichtdurchlässigen Bauelementen, welche Abgrenzungen, z.B. Wände von Räumen bilden. Die Glasplatten werden dabei in bekannter Weise als Einzelschei-15 be oder im Verbund mit mehreren Scheiben als Verbund- oder Isolierverglasung eingesetzt. Bei allen Anwendungsfällen, wo eine höhere mechanische oder thermische Stabilität des Glases verlangt wird, ist es notwendig, die Glasplatten vorzuspannen. Solche Vorspannverfahren sind bekannt, wobei das 20 thermische Vorspannen beispielsweise in DE 36 11 844 C2 beschrieben ist. Das Vorspannen bewirkt bei Sicherheits-Verglasungen eine höhere Festigkeit gegen Bruch und bei einem allfälligen Scheibenbruch eine Reduzierung des Verletzungsrisikos. Bei Brandschutz-Verglasungen bewirkt die durch das 25 Vorspannen erreichte höhere Festigkeit eine Erhöhung der Temperatur-Wechselfestigkeit und damit eine höhere Sicher-

heit im Brandfalle, wenn die Glasscheibe partiell erwärmt

2

wird. Es ist bekannt, für derartige Verglasungen Alumosilikat-Gläser, Borosilikat-Gläser oder Natron-Kalk-Gläser zu verwenden. Da mittels dem Vorspannen für verschiedene Anwendungsfälle noch keine genügende mechanische Festigkeit er-5 reicht wird, müssen zusätzliche Massnahmen getroffen werden, indem einzelne Glasplatten zu Verbundgläsern zusammengebaut werden, wie dies beispielsweise aus EP-0 219 801-B1 bekannt ist, oder es werden spezielle Rahmenprofile und Dichtungsmaterialien verwendet, wie sie beispielsweise in CH-658 099-10 A5 oder bei einer Verbindung der genannten Technologien, beispielsweise in EP-0 528 781-A1, beschrieben sind. Diese Zusatzmassnahmen sind insbesondere bei Brandschutz-Verglasungen notwendig, um bei gleichbleibender Temperatur-Wechselfestigkeit innerhalb der Glasscheibe eine möglichst ge-15 ringe Temperatur-Differenz zu erhalten. Die Temperatur-Wechselfestigkeit ist dabei bekanntlich das Mass für die maximal zulässige Temperatur-Differenz innerhalb einer Glasscheibe.

Aus der Praxis ist nun aber bekannt, dass auch bei Anwendung 20 all dieser bekannten Technologien bei Verglasungen mit vorgespannten Glasplatten bereits bei der Herstellung, oder nach Verlauf einer kurzen oder längeren Zeit, Spontanbrüche auftreten. Dies ist in der Publikation Schweizer Aluminium Rundschau 12/1972 Seiten 383 ff. beschrieben. Aus dieser 25 Publikation und aus der Praxis ist bekannt, dass die Anzahl der Spontanbrüche reduziert werden kann, wenn die vorgespannten Glasscheiben nach dem Vorspannvorgang einer Wärmebehandlung, einem sogenannten Heiss-Lagerungs-Test, im allgemeinen "Heat-Soak-Test" genannt, unterzogen werden. Bei-30 spielsweise werden Verglasungen aus Natron-Kalk-Glas zur Erzeugung der Vorspannung im Herstellverfahren, in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung, auf eine Temperatur zwischen 500 und 700°C aufgewärmt und anschliessend die beiden Aussenflächen einer Scheibe beispielsweise durch kalte Luft 35 schnell abgekühlt. Die auf diese Weise vorgespannte Glasscheibe wird anschliessend dem "Heat-Soak-Test" unterzogen,

indem sie während ca. drei Stunden auf 240°C erwärmt wird. Bei dieser Wärmebehandlung werden gemäss der oben genannten Beschreibung diejenigen Scheiben zerstört, welche Nickelsulfideinschlüsse enthalten. Für die Wärmebehandlung, bzw. den 5 "Heat-Soak-Test" werden Temperaturen von normalerweise etwa 250°C angewendet, da bei höheren Temperaturen die Vorspannung des Glases merklich beeinträchtigt wird. Die Anwendung von Temperaturen bis max. 290°C wurde bereits vorgeschlagen, fand jedoch wegen der Recuktion der Vorspannung und damit 10 der Reduktion der Temperatur-Wechselfestigkeit in der Praxis nur eingeschränkt Anwendung. Bereits bei Wärmebehandlungstemperaturen unter 250°C tritt eine Reduktion der im vorhergehenden Verfahrensschritt in der Glasscheibe erzeugten Vorspannung auf. Diese Reduktion wird jedoch im Hinblick auf 15 die Reduktion der Zahl von späteren Spontanbrüchen in Kauf genommen. Die Vermeidung von Spontanbrüchen ist insbesondere im Fassadenbau von grosser Bedeutung.

An Stelle des thermischen Verfahrens können die Glasplatten auch durch Anwendung bekannter chemischer Verfahren vorgespannt werden. Dabei wird in der Glasoberfläche ein Ionenaustausch bewirkt, wodurch die Glasoberfläche unter Druck gesetzt wird. Bei Flachglas wird das Verfahren des chemischen Vorspannens wenig angewendet, da es teurer ist, und die vorgespannte Oberflächenschicht nur relativ dünn ist.

Besonders hohe Anforderungen werden an Brandschutz-Verglasungen gestellt, bei welchen für die Verwendung in Gebäuden Testvorschriften und Normen bestehen, welche erfüllt werden müssen. Dies sind beispielsweise die bekannten Ländernormen oder die Europanormen prEN/EN 648, 571 und 573. Um die hier geforderten Feuerwiderstandszeiten von zum Beispiel 30, 45, 60 oder 90 Minuten in den entsprechenden Sicherheits-Klassen zu erfüllen, werden die oben beschriebenen bekannten Massnahmen wie Vorspannen der Glasplatten, Aufbau von Verbundgläsern und Halterung in speziell ausgebildeten Rahmen kom-

4

biniert. Wegen der relativ niedrigen Biegezugfestigkeit der vorgespannten Glasplatten sind aufwendige Kombinationen und insbesondere aufwendige Rahmenhalterungen notwendig, um die geforderten Widerstandszeiten zu erreichen. Trotz dem Vorspannen und der anschliessenden "Heat-Soak-Test" Wärmebehandlung treten nach der Durchführung der Tests bzw. der Wärmebehandlung bei den Anwendungen solcher Glasscheiben in der Praxis immer noch Spontanbrüche bei Verglasungen auf. Angestrebt wäre hier bei den Brandprüfungen und Brandfällen an entsprechenden Verglasungen eine Bruchquote von ca. 5% aller eingesetzten Gläser während den ersten zehn Minuten, was jedoch mit den heutigen bekannten Lösungen nicht gewährleistet werden kann.

15 Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Glasplatten zu schaffen, welche eine höhere Biegezugfestigkeit aufweisen, wodurch auch eine erhöhte Temperatur-Wechselfestigkeit erreicht wird. Gleichzeitig soll das Verfahren sicherstellen, dass die Wahrscheinlichkeit von Spontanbrüchen reduziert wird. Beim Einsatz von gleichen Glassorten, und/oder gleichen Scheibenaufbauten, und/oder gleichen Halterungen im Rahmen, sollen höhere Widerstandszeiten im Brandfalle und generell eine höhere Sicherheit gegen Bruch erreicht werden. Das Verfahren soll für Borosilikat-Gläser und für Natron-Kalk-Gläser anwendbar sein.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 definierten Merkmale gelöst. Vorteilhafte
Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich nach den Merkmalen der abhängigen Patentansprüche.

Beim erfindungsgemässen Verfahren wird eine Glasplatte in bekannter Weise vorerst thermisch oder chemisch vorgespannt, 35 anschliessend einer Wärmebehandlung unterworfen und die Glasplatten, welche die Wärmebehandlung unbeschädigt über-

stehen, in einem zusätzlichen Verfahrensschritt noch einmal chemisch oder thermisch vorgespannt. Jede Glasplatte wird in nacheinander folgenden Verfahrensschritten mindestens zweimal vorgespannt, wobei zwischen jedem Vorspannvorgang eine 5 Wärmebehandlung angewendet wird. Als Ausgangsmaterial für die Glasplatten sind alle Gläser geeignet, welche einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten α im Bereiche von 3,0 bis $9.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und einen Elastizitätsmodul E im Bereiche von 6,0 bis 9,0 x $10^4~\mathrm{N/mm^2}$ aufweisen. Dabei richtet sich die 10 Anwendung des Verfahrens auf Gläser, welche nach dem Herstellungsprozess Einschlüsse, beispielsweise in der Form von Nickelsulfid oder andere Inhomogenitäten, wie feine Fremdkristalle, Risse, Blasen oder Schlieren aufweisen. Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt 15 nun darin, dass die Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen durchgeführt werden kann und der durch die höheren Temperaturen entstehende Abbau der Biegezugfestigkeit durch den zusätzlichen Verfahrensschritt des nachfolgenden zweiten Vorspannens ausgeglichen wird. Die Wärmebehandlung bei höhe-20 ren Temperaturen ermöglicht das Ausscheiden einer höheren Anzahl von Glasplatten mit Einschlüssen oder Inhomogenitäten und damit eine erhebliche Reduktion der Gefahr von späteren Spontanbrüchen. Ueberraschenderweise zeigt sich nun auch, dass bei Anwendung eines zweiten Vorspannungsvorganges nach 25 der Wärmebehandlung eine höhere Biegezugfestigkeit erreicht werden kann und damit auch die Temperatur-Wechselfestigkeit der nach dem erfindungsgemässen Verfahren behandelten Gläser entsprechend höher ist. Werden handelsübliche Natron-Kalk-Gläser nach den bisher bekannten Verfahren beispielsweise 30 thermisch vorgespannt und anschliessend einer Wärmebehandlung im Rahmen eines "Heat-Soak-Tests" unterworfen, so lässt sich in den Glasplatten, welche während des Tests nicht zerstört wurden, eine durchschnittliche Biegezugfestigkeit von $120 - 150 \text{ N/mm}^2$ feststellen. Das thermische Vorspannen er-35 folgt dabei durch Erwärmen auf eine Temperatur zwischen 600 - 850°C und anschliessendem Abkühlen. Bei Anwendung des

erfindungsgemässen Verfahrens mit beispielsweise zweimaligem Vorspannen und dazwischen und danach angewendeter Wärmebehandlung, weisen die nicht zerstörten Glasplatten eine Biegezugfestigkeit von minimal ca. 180 N/mm² und im Durchschnitt 5 ca. 207 N/mm² auf. Zusätzlich wird die Restwahrscheinlichkeit, dass die Glasplatten durch spätere Spontanbrüche zerstört werden, durch die Anwendung einer höheren Temperatur während der Wärmebehandlungsphase erheblich reduziert, und es wird eine Versagens-Wahrscheinlichkeit von weniger als 5% 10 während den ersten zehn Minuten eines Brandes erreicht. Die Wärmebehandlung zwischen den beiden Vorspannvorgängen erfolgt dabei bei Temperaturen, welche höher als 300°C sind. Die Glasplatten werden z.B. bei einer Temperatur von 310 ± 10°C dieser Temperatur während mindestens zwei Stun-15 den, im Durchschnitt während ca. 9 Stunden Haltezeit ausgesetzt. Die Höhe der Wärmebehandlungstemperatur und die Dauer der Behandlung wird dabei durch die Zusammensetzung des Glases und teilweise durch den gewünschten Sicherheits-Standard bestimmt. Bei Anwendung des erfindungsgemässen Wärmebehand-20 lungsschrittes werden nicht nur diejenigen Glasplatten erfasst, welche Nickelsulfideinschlüsse aufweisen, sondern auch solche mit anderen Inhomogenitäten, da diese Glasplatten während der Wärmebehandlung zerstört und aus dem Fabrikationsprozess beseitigt werden. Das erfindungsgemässe Ver-25 'fahren hat im weiteren den Vorteil, dass das thermische Vorspannen im bekannten Temperatur-Bereich erfolgen kann, d.h. durch Erwärmen auf eine Temperatur im Bereich zwischen Transformationstemperatur und Schmelztemperatur der entsprechenden Glassorte und anschliessendes Abkühlen. Nach dem 30 allgemeinen Stand der Technik wird erwartet, dass höhere Härtungen bzw. Festigkeiten des Glases erreicht werden können, wenn dieses auf ein höheres Temperatur-Niveau gebracht und entsprechend stärker abgekühlt wird. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren ist dies jedoch nicht notwendig, sondern 35 es können für die Vorspannvorgänge die gleichen Temperaturen eingesetzt werden, wie bei den bisherigen bekannten Verfahren, und es werden trotzdem Werte für die Biegezugfestigkeit erreicht, welche mindestens 25% oder mehr über den mit den bisherigen Verfahren erreichten Werten liegen.

5 Ein weiterer Vorteil bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens ergibt sich, wenn für die Glasplatten Gläser mit einem Eisenoxidgehalt Fe₂O₃ von maximal 0,02 Gewichtsprozenten verwendet werden. Der Gehalt an anderen färbenden Oxiden wird zweckmässigerweise auf maximal 0,01 Gewichtsprozent be-10 schränkt. Gläser dieser Art werden durch Wärmestrahlung weniger rasch erwärmt und weisen an sich eine bessere Temperatur-Wechselfestigkeit, bzw. einen höheren Wärmespannungsfaktor auf, als Gläser mit höheren Eisenoxidgehalten oder Gehalten von anderen Oxiden, insbesondere Metalloxiden. Damit 15 lässt sich die durch das erfindungsgemässe Verfahren angestrebte und auch erreichte höhere Biegezugfestigkeit der Gläser optimieren. Dadurch, dass die Glasplatten mindestens im Oberflächenbereich oder durchgehend mit Farboxiden eingefärbt werden, oder auf mindestens einer Seite mit einer Be-20 schichtung versehen werden, ergeben sich Vorteile, indem die Licht- und/oder Wärmedurchlässigkeit der Glasplatten beeinflusst wird. Damit lassen sich die erfindungsgemäss behandelten Glasplatten an bestimmte Verwendungszwecke anpassen. Dies zum Beispiel dann, wenn eine reduzierte Transmission 25 für Sonnenstrahlung oder eine erhöhte Reflektion von Wärmestrahlung gewünscht wird. Vorteilhaft ist es, zur Erhöhung der Reflektion auf mindestens einer Seite der Glasplatte eine Beschichtung mit einer Emissivität von mindestens 4% aufzubringen. Unter Emissivität oder auch Emissionsvermögen 30 wird dabei der abgestrahlte Energieanteil verstanden, gemäss der Definition in der europäischen Norm prEN 673.

Bei Glasplatten, welche eine Oberflächenbeschichtung aufweisen, ist es vorteilhaft, diese Beschichtung entlang der Kanten streifenförmig zu entfernen. Die Breite dieser Streifen beträgt, von der Kante her etwa rechtwinklig gegen den Mit-

tenbereich der Platte gemessen, mindestens 5 mm. Das Entfernen der Beschichtung bewirkt eine Verbesserung des Wärmeüberganges im Bereiche der Randeinfassung von Verglasungen.
Damit wird, z.B. im Falle eines Brandes, die Temperatur-Differenz zwischen den Randbereichen und dem Mittelbereich einer Glasplatte reduziert und dadurch die Bruchgefahr. Zweckmässigerweise wird die Beschichtung in der gleichen Breite
entfernt, wie die Verglasung vom Rahmenprofil abgedeckt
wird. Diese Breite entspricht damit mindestens dem Glaseinstand (GE) im Rahmenprofil der Verglasung.

Da beim Zuschneiden der Glasplatten an den Kanten und im Kantenbereich Unregelmässigkeiten und Haarrisse entstehen, werden die Glasplatten, welche für Sicherheits- und/oder 15 Brandschutz-Verglasungen verwendet werden, im Kantenbereich nachbearbeitet. Diese Bearbeitung erfolgt durch Schleifen und/oder Polieren und hat zum Ziel, die Unregelmässigkeiten und Haarrisse zu entfernen. Beim erfindungsgemässen Verfahren erfolgt diese Bearbeitung vor dem ersten Verfahrens-20 schritt, nämlich dem ersten Vorspannvorgang, wobei die Bearbeitung der Kantenbereiche, bzw. Kanten gemäss der Erfindung mit Schleifeinrichtungen erfolgt, welche an der Oberfläche der Glasplatte einen minimalen Anpressdruck von 2,5 bar erzeugen. Gleichzeitig wird die Glasplatte bei der Be-25 arbeitung an den Bearbeitungswerkzeugen mit einer minimalen Vorschubgeschwindigkeit von 1,7 m/min vorbeigeführt, und als Schleifflüssigkeit wird Wasser ohne Schleifzusätze verwendet. Da die Schleifflüssigkeit aus Wasser ohne Zusätze besteht, kann diese in einfacher Weise aufgearbeitet werden, 30 und es entstehen keine schwer entsorgbaren Abfälle, und die Kosten für zusätzliche Schleifzusätze entfallen. Bei der vorgegebenen Kombination von Verwendung von Wasser als Schleifflüssigkeit und den minimalen Vorschubgeschwindigkeiten und Anpressdrücken, ergibt sich gegenüber den bisher an-35 gewendeten Bearbeitungsverfahren eine bessere Qualität der Kantenbereiche, was zu einer zusätzlichen Reduktion der

Bruchwahrscheinlichkeit bei Glasplatten, welche gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren behandelt werden, führt.

Besondere Vorteile ergeben sich bei der Verwendung des er-5 findungsgemässen Verfahrens, bzw. der erfindungsgemäss hergestellten Glasplatten zur Herstellung von Brandschutz-Sicherheits-Verglasungen oder von Einscheiben-Sicherheits-Verglasungen oder Verbund-Sicherheits-Verglasungen. Derartige Verglasungen bestehen aus mindestens einer Glasplatte. Zur 10 Erreichung höherer Sicherheits- oder Widerstandswerte werden mehrere Glasplatten zu einem Verbund zusammengefasst, wobei sie in bekannter Weise in direktem Kontakt stehen, oder mit Abstand zueinander angeordnet sind und bei Bedarf auch mit zusätzlichen Schutzschichten aus anderen Materialien kombi-15 niert werden. Diese Verglasungen weisen Randbereiche auf, welche in einem Halterahmen erfasst werden oder mit Halterungen zusammenwirken. Die Verwendung der erfindungsgemässen Glasplatten ergibt auch bei der Herstellung derartiger Verglasungen eine beachtliche Reduktion der Gefahr von Spontan-20 brüchen, eine Erhöhung der Bruchsicherheit und eine erhebliche Verbesserung der Temperatur-Wechselfestigkeit. Bei Brandfällen weisen die erfindungsgemässen Verglasungen höhere Widerstandszeiten auf und können in höheren Sicherheits-Klassen eingeordnet werden.

25

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung noch näher erläutert. Dabei zeigt:

Fig. 1 ein Temperatur/Zeit-Diagramm mit dem Verlauf der Wärmebehandlung.

Figur 1 zeigt in einem Temperatur/Zeit-Diagramm den Verlauf der Wärmebehandlung von Glasplatten beim bekannten "Heat35 Soak-Test" und beim erfindungsgemässen Verfahren. Dabei ist auf der Abszissenachse 5 die Temperatur in °C und auf der Ordinatenachse 6 die Zeit in Stunden aufgetragen. Die darge-

stellten Kurven 1 und 2 zeigen den Bereich an, welcher bei einem "Heat-Soak-Test" gemäss dem Stand der Technik durch-laufen wird. Dies ist der Bereich, welcher zwischen den beiden Kurven 1 und 2 eingeschlossen wird. Der zwischen den Kurven 3 und 4 eingeschlossene Bereich des Diagramms beschreibt den Verlauf eines Wärmebehandlungsverfahrens gemäss der Erfindung. Einer Aufheizphase folgt eine Haltephase und daran schliesst eine Abkühlphase an. Im traditionellen "Heat-Soak-Test" werden in der Haltephase normalerweise matimal Temperaturen von 250°C angewendet. Demgegenüber bewegt sich im dargestellten Beispiel für das erfindungsgemässe Verfahren die Wärmebehandlung während der Haltephase in einem Bereich von beispielsweise 300 bis 320°C und wird während nahezu 9 Stunden Haltezeit angewendet.

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens lassen sich anhand der nachfolgenden Beispiele im Vergleich zum Stand der Technik darstellen. Es werden Glasplatten nach vier unterschiedlichen Verfahren hergestellt, anschliessend die Biegezugfestigkeit ermittelt und das Bruchverhalten der unterschiedlich hergestellten Glasplatten in einem Brandversuch festgestellt. Dabei werden für alle vier Beispiele 6 mm dicke Natron-Kalk-Glasscheiben (Float-Glas) verwendet.

25 Beispiel 1

15

In an sich bekannter Weise werden aus einem Glastableau von 3,20 m x 6,00 m der Dicke 6 mm werden 15 Scheiben in den Abmessungen 360 mm x 1.100 mm zugeschnitten, die Kanten geschliffen und poliert, sowie gewaschen und unter folgenden Bedingungen thermisch vorgespannt: Ofentemperatur = 680°C, Verweilzeit = 100 Sekunden, Abschreckzeit = 100 Sekunden. Die an zehn ausgewählten vorgespannten Scheiben gemessene mittlere Biegezugfestigkeit (OBZ) beträgt 135 N/mm². Die Vorspannung erfolgt dabei in an sich bekannter Weise in einem Härteofen üblicher Bauart.

Beispiel 2

Es werden wiederum aus einem Glastableau von 3,20 m x 6,00 m der Dicke 6 mm 15 Scheiben in den Abmessungen 360 mm x 1.100 mm zugeschnitten, die Kanten geschliffen und poliert,

5 sowie gewaschen und unter folgenden Bedingungen thermisch vorgespannt: Ofentemperatur = 690°C, Verweilzeit = 111 Sekunden, Abschreckzeit = 111 Sekunden.

Anschliessend werden die 15 vorgespannten Scheiben in bekannter Weise dem in Figur 1 dargestellten "Heat-Soak-Test"

10 (HST) gemäss dem zwischen den Linien 1 und 2 liegenden Temperatur/Zeit-Feld unterzogen, wobei eine Scheibe im Verlaufe des "Heat-Soak-Tests" zerstört wurde.

Die an zehn ausgewählten Scheiben gemessene mittlere Biegezugfestigkeit (σ_{BZ}) beträgt 148 N/mm².

15

Beispiel 3

Auch hier werden aus einem Glastableau von 3,20 m x 6,00 m der Dicke 6 mm 15 Scheiben in den Abmessungen 360 mm x 1.100 mm zugeschnitten, die Kanten geschliffen und poliert,

20 sowie gewaschen und unter folgenden Bedingungen thermisch vorgespannt: Ofentemperatur = 690°C, Verweilzeit = 111 Sekunden, Abschreckzeit = 111 Sekunden.

Anschliessend werden die 15 vorgespannten Scheiben einer Wärmebehandlung auf höherem Temperatur-Niveau entsprechend

25 dem in Figur 1 zwischen den Linien 3 und 4 dargestellten Temperatur/Zeit-Feld unterzogen, wobei drei Scheiben im Verlaufe der Wärmebehandlung zerstört wurden.

Die an zehn ausgewählten Scheiben gemessene mittlere Biegezugfestigkeit (σ_{Bz}) beträgt nur noch 140 N/mm^2 .

30

Beispiel 4

Dieses Beispiel betrifft Glasplatten, welche nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden. Dazu werden aus einem Glastableau von 3,20 m x 6,00 m der Dicke 6 mm

35 15 Scheiben in den Abmessungen 360 mm x 1.100 mm zugeschnitten, die Kanten geschliffen und poliert, sowie gewaschen und unter folgenden Bedingungen thermisch vorgespannt: Ofentemperatur = 690°C, Verweilzeit = 111 Sekunden, Abschreckzeit =
111 Sekunden.

Anschliessend werden die 15 vorgespannten Glasplatten der erfindungsgemässen Wärmebehandlung, wie sie dem in Figur 1 zwischen den Linien 3 und 4 liegenden Temperatur/Zeit-Feld entspricht, unterzogen. Während dieser Wärmebehandlung wurden vier Glasplatten zerstört. Die nicht zerstörten elf Glasplatten werden nun ein zweites Mal vorgespannt und zwar unter folgenden Bedingungen: Temperatur = 690°C, Verweilzeit = 111 Sekunden, Abschreckzeit = 111 Sekunden.

Die an zehn ausgewählten Scheiben gemessene mittlere Biegezugfestigkeit (OBZ) beträgt 207 N/mm².

Für die anschliessenden Brandprüfungen wurden nach den vier

Herstellverfahren gemäss den Beispielen 1 bis 4 je fünf
Glasscheiben in den Abmessungen 1.200 mm x 2.000 mm mit
einer Dicke von 6 mm hergestellt. Diese Scheiben wurden je
in einen Halterahmen mit identischen Stahlprofilen und einem
konstanten Glaseinstand (GE) von 12 ±1 mm eingesetzt und
anschliessend die Brandversuche in an sich bekannter Weise
durchgeführt. Das Ergebnis dieser Brandversuche stellt sich
wie folgt dar: Von den jeweils fünf Scheiben zerbrachen während den Versuchen in den ersten fünf Minuten von den nach
Beispiel 1 hergestellten Scheiben vier, von den nach Beispiel 2 hergestellten Scheiben drei, von den nach Beispiel 3
hergestellten Scheiben ebenfalls drei, jedoch von den nach
Beispiel 4 hergestellten Scheiben keine einzige.

Die zum Beispiel 1 gemessenen tiefen Werte der durchschnitt30 lichen Biegezugfestigkeit sind darauf zurückzuführen, dass in der ausgewählten Menge von Glasplatten auch noch alle Platten mit Defekten enthalten sind. Diese brechen bei erheblich tieferen Belastungen, weshalb der Durchschnittswert ebenfalls tiefer liegt als, bei den Platten gemäss Bei35 spiel 2.

Aus dem Verlauf der mittleren Biegezugfestigkeit (σ_{BZ}) über die Beispiele 2 und 3 lässt sich klar erkennen, dass die Biegezugfestigkeit durch die Wärmebehandlung, bzw. den "Heat-Soak-Test" abgebaut wird und zwar um so stärker, je 5 höher die Temperatur ist. Bei der Durchführung eines "Heat-Soak-Tests" auf erhöhtem Temperatur-Niveau brechen während des Tests mehr Platten als beim Beispiel 2, und die Biegezugfestigkeit der verbleibenden ganzen Gläser ist gleichzeitig erheblich reduziert. Aus diesem Grunde wurden bis heute 10 normalerweise keine Temperaturen über 250°C angewendet. Der Vergleich der Ergebnisse des Beispieles 4 mit den Ergebnissen der Beispiele 1 bis 3 zeigt demgegenüber deutlich, dass die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Glasplatten bzw. Scheiben gemäss Beispiel 4 die höchsten 15 Biegezugfestigkeitswerte (σ_{BZ}) , unter weitestgehender Eliminierung der im Glasinneren vorhandenen Inhomogenitäten, aufweisen. Noch deutlicher wird die wesentliche Verbesserung und Ueberlegenheit des erfindungsgemässen Verfahrens durch den Vergleich der Brandprüfungen an den nach den Beispielen 20 1 bis 4 produzierten Glasscheiben erkennbar. Die erfindungsgemäss hergestellten Glasplatten haben als Folge der erheblich höheren Biegezugfestigkeit auch eine erheblich höhere Temperatur-Wwechselfestigkeit. Dies allein stellt schon eine beachtliche Verbesserung der Bruchsicherheit und Temperatur-25 Beständigkeit dar. Durch die zusätzliche Elimination von Glasplatten mit Inhomogenitäten wird die Versagens-Wahrscheinlichkeit zusätzlich reduziert. Deshalb können Glasplatten und Verglasungen, welche nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt sind, auch erheblich höheren Belastun-30 gen standhalten.

Weitere Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung von thermisch hochvorspannbaren und mechanisch hochfesten Gläsern mit hohen Biegezugfestigkeiten (obz) liegen in der einfachen Gestaltung, Anordnung und Durchführung der Produktions- bzw. Verfahrensschritte und der gegenüber den konventionellen Verfahren hohen Reproduzierbarkeit im Hinblick auf die Biegezugfestigkeit (σ_{BZ}) und Temperatur-Wechselfestigkeit (TWF). Dies hat zur Folge, dass die nach der vorliegenden Erfindung hergestellten Glasscheiben konventionell und deshalb wirtschaftlich verglast werden können und die Versagens-Wahrscheinlichkeit der Glasscheiben, d.h. der gefürchtete Bruch in den ersten zehn Minuten bei Norm-Brandprüfungen und bei Bränden im Bereich der 5%-Fraktile, liegt.

15

PATENTANSPRÜCHE

20

30

35

- 1. Verfahren zum Herstellen von ebenen oder gewölbten Glasplatten mit hoher Biegezugfestigkeit, wobei die Glasplatten zuerst thermisch oder chemisch vorgespannt werden, und anschliessend eine Wärmebehandlung auf einem Temperatur-Niveau unter der Transformationstemperatur des Glases durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasplatten in nacheinander folgenden Verfahrensschritten mindestens zweimal thermisch oder chemisch vorgespannt werden, und zwischen je zwei Vorspannvorgängen eine Wärmebehandlung angewendet wird.
- 15 2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem ersten Vorspannen der Glasplatten die Verfahrensschritte Wärmebehandlung und
 anschliessendes erneutes thermisches oder chemisches Vorspannen mehrmals wiederholt werden.

Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das thermische Vorspannen bei den nacheinander folgenden Vorspann-Verfahrensschritten bei unterschiedlichen Höchsttemperaturen durchgeführt wird.

- 4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von mindestens 300°C durchgeführt wird.
- 5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem ersten Vorspannvorgang eine erste Wärmebehandlung bei Temperaturen unter 280°C, und zwischen zwei nachfolgen-

den Vorspannvorgängen eine zweite Wärmebehandlung bei Temperaturen über 300°C durchgeführt wird.

- Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5,
 dadurch gekennzeichnet, dass jede Phase einer Wärmebehandlung der Glasplatten während mindestens zwei Stunden und maximal zehn Stunden durchgeführt wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass beim thermischen Vorspannen die Glasplatten auf eine Temperatur im Bereiche zwischen 600°C und 850°C erwärmt und anschliessend abgekühlt werden.

15

20

- 8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass für die Glasplatten Gläser mit einem linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten a von 3,0 bis 9,5 x 10⁻⁶ K⁻¹ und einem Elastizitätsmodul E von 6,0 bis 9,0 x 10⁴ N/mm² in einem Temperatur-Bereich von 20 bis 300°C verwendet werden.
- 9. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, da25 durch gekennzeichnet, dass für die Glasplatten Gläser
 mit einem Eisenoxidgehalt Fe₂O₃ von maximal 0,02 Gewichtsprozenten und/oder mit einem Gehalt von anderen
 färbenden Oxiden von maximal 0,01 Gewichtsprozenten
 verwendet werden.

30

10. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass für die Glasplatten Gläser verwendet werden, welche mindestens im Oberflächenbereich mit Farboxiden eingefärbt sind.

11. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass auf mindestens einer Seite der Glasplatte eine Beschichtung mit einer Emissivität von mindestens 4% aufgebracht wird.

5

12. Verfahren nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung entlang der Kanten der Clasplatten in Richtung der Mitte der Platte in einem Bereich von mindestens 5 mm Breite entfernt wird.

10

13. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Kanten der Glasplatten vor dem Vorspannen und Wärmebehandeln durch Schleifen und/oder Polieren bearbeitet werden.

15

- 14. Verfahren nach Patentanspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass zum Bearbeiten der Kanten als Schleifflüssigkeit Wasser ohne Schleifzusätze verwendet wird.
- 20 15. Verfahren nach Patentanspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasplatte bei der Bearbeitung der Kanten mit einer Vorschubgeschwindigkeit von mindestens 1,7 m/min an den Bearbeitungswerkzeugen vorbeigeführt wird.

25

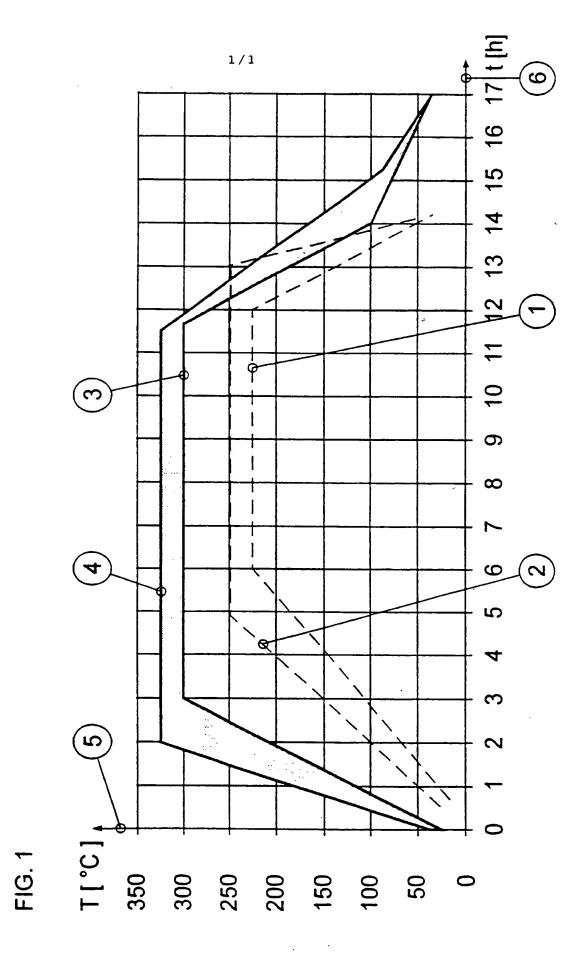
16. Verfahren nach einem der Patentansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Anpressdruck der Bearbeitungswerkzeuge an die Ober fläche der Glasplatte mit mindestens 2,5 bar bestimmt wird.

30

- 17. Anwendung des Verfahrens nach einem der Patentansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Brandschutz-Sicherheits-Verglasungen.
- 35 18. Anwendung des Verfahrens nach einem der Patentansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Einscheiben-

18

Sicherheits-Verglasungen oder Verbund-Sicherheits-Verglasungen.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 95/00140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER						
Int.Cl ⁶ .: CO3B 27/012 // CO3C 21/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC	·				
B. FIELDS SEARCHED						
Minimum documentation searched (classification system followed by	y classification symbols)					
Int.C1 ⁶ .: CO3B, CO3C						
Documentation searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included in t	he fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, search	terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category* Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
X US, A, 3287200 (A.R. HESS ET (22.11.66), Column 1, Line Column 5, Line 21 - Line	e 19 - Line 32;	1,4,7				
Y		12,13				
Y WO, A1, 9325487 (BERTIN, AULI 1993 (23.12.93), page 5,	WO, A1, 9325487 (BERTIN, AULIS ET AL), 23 December 1993 (23.12.93), page 5, line 16 - line 22					
Y DE, C, 602431 (FRITZ ECKERT), (08.09.34), claim 1	8 September 1934	13				
A DE, B, 1142220 (COMPAGNIE DE 10 January 1963 (10.01.6		1-18				
X Further documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.					
 Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered 	"T" later document published after the inte date and not in conflict with the appl the principle or theory underlying th	ication but cited to understand				
to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other	"X" document of particular relevance: the considered novel or cannot be consi	e claimed invention cannot be dered to involve an inventive				
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive combined with one or more other such	step when the document is documents, such combination				
"P" document published prior to the international filing date but later that the priority date claimed	"&" document member of the same pater					
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international sec	arch report				
6 September 1995	22.09.95					
Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer					
European Patent Office		,				
Facsimile No.	Telephone No.					

International application No.
PCT/CH 95/00140

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US-A-	3287200	22/11/66	BE-A- CA-A- DE-A- FR-A- GB-A- NL-A-	638146 944154 1496621 1375995 1012367 298724	00/00/00 26/03/74 27/03/69 00/00/00 00/00/00	
0-A1-	9325487	23/12/93	NONE			
DE-C-	602431	08/09/34	NONE			
DE-B-	1142220	10/01/63	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPC6: CO3B 27/012 // CO3C 21/00 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPC6: C03B, C03C Recherte, aber nicht zum Mindestprüßstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil, verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTL!CH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichning der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht Betr. Anspruch Nr. Kategorie* kommenden Teile 1,4,7 US, A, 3287200 (A.R. HESS ET AL), 22 November 1966 X (22.11.66), Spalte 1, Zeile 19 - Zeile 32; Spalte 5, Zeile 21 - Zeile 34 12,13 Y 12 WO, A1, 9325487 (BERTIN, AULIS ET AL), 23 Dezember Υ 1993 (23.12.93), Seite 5, Zeile 16 - Zeile 22 13 DE, C, 602431 (FRITZ ECKERT), 8 September 1934 (08.09.34), Anspruch 1 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Siehe Anhang Patentiamilie. l x l Feld C zu entnehmen. Spätere Veröffmetlichung, die nach dem internationalen Anmeidedatum oder dem Prioritärdatum weröffentlicht worden ist und mit der Anmeidung nicht kollidiert, roddern nur rum Vermändnu des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist. Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: Verbffentlichung, die den sligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht sis besonders bedautzam ansurenan irt iltares Dokument, das iedoch ernt am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beauspruchte Erflodung kand ullem aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erflodenischer - 12-Tällgkeit berubend betrachtet werden Veröffentlichung, die geegnet ist, einen Prioritätenspruch zwefelheit erscheinen zu tassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenberncht großenten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die bezammuchte Erfindung kann nicht als auf erfinderucher Tälligkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Katepine in Verbindung gehracht wird und diese Verbindung für einen Fachman nahellegand ihr "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Bezutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht. Veröffendichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach dem beanmouchten Priontättdatum veröffentlicht worden at "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22.09.95 <u> 5 September 1995</u> Bevollmächugter Bediensteter Name und Postanschruft der Internationalen Recherchenbehörde fe Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

May Hallne

Fax: (+31-70) 340-3016

<u>9</u>)



Categorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE, B, 1142220 (COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN), 10 Januar 1963 (10.01.63), Anspruch 1	1-18
i		
Ì		

nternationales Aktenzeichen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/CH 95/00140

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US-A-	3287200	22/11/66	BE-A- CA-A- DE-A- FR-A- GB-A- NL-A-	638146 944154 1496621 1375995 1012367 298724	00/00/00 26/03/74 27/03/69 00/00/00 00/00/00	
WO-A1-	9325487	23/12/93	KEINE			
DE-C-	602431	08/09/34	KEINE			
DE-B-	1142220	10/01/63	KEINE			